

2/19/1

003934316

WPI Acc No: 1984-079860/ 198413

XRAM Acc No: C84-034348

Aliphatic diol bis-carbonate(s) prepn. - by catalytic
reacting corresp. diol bischloroformate and specified phenol deriv., or
its chloroformate and corresp. diol

Patent Assignee: AS GEOR PHYSIOLOGY (AGPH-R)

Inventor: KARTVELISH T M; KATSARAVA R D; ZAALISHVIL M M

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-----------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| SU 811750 | A | 19830923 | SU 2810010 | A | 19790807 | 198413 B |

Priority Applications (No Type Date): SU 2810010 A 19790807

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
| SU 811750 | A | | 5 | | |

Abstract (Basic): SU 811750 A

Novel cpds. of formula (I) where R is $-(CH_2)_3-$ or $-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$ and X is p-nitrophenol, 2,4-dinitrophenol, 2,4,6-tri chlorophenol or penta chlorophenol radical, are obtd. by reacting the corresp. diol bis chloroformate with the phenol deriv., or chloroformate of the latter with the corresp. aliphatic diol. The process is carried out in organic solvent, using tert. amine as the catalyst and HCl acceptor, at $(-15)-25$ deg. The cpds. (I) find use in the synthesis of high mol. wt. polyurethanes and polycarbonates.

(5pp Dwg. No. 0/0)

Title Terms: ALIPHATIC; DIOL; DI; CARBONATE; PREPARATION; CATALYST; REACT;
CORRESPOND; DIOL; DI; CHLOROFORMATE; SPECIFIED; PHENOL; DERIVATIVE;
CHLOROFORMATE; CORRESPOND; DIOL

Derwent Class: A41; E14

International Patent Class (Additional): C07C-079/18

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A01-E14; E10-A11B

Plasdoc Codes (KS): 0034 0214 0229 1324 1328 1912 1913 2043 2065 2177 2189

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 03- 157 169 170 200 208 225 239 263 273 293 343 351 360 689

Chemical Fragment Codes (M3):

01 G015 G017 G019 G100 H342 H343 H4 H402 H442 H602 H609 H643 H8 K0 L4
L472 L499 M280 M312 M313 M321 M331 M332 M340 M342 M383 M391 M414
M510 M520 M532 M540 M710 M903 Q110

Derwent Registry Numbers: 1013-U

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (uspto)



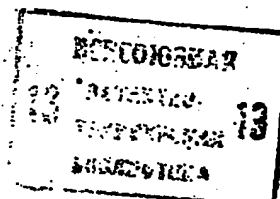
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **811750** **A**

3(50) С 07 С 79/18

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

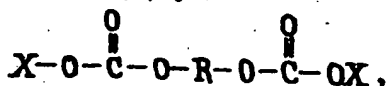
ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



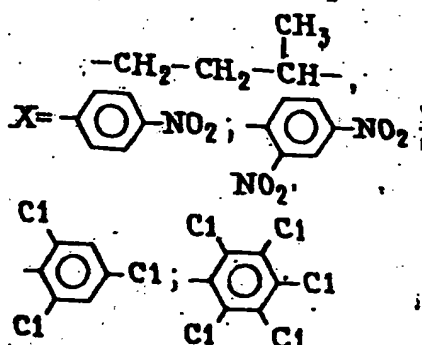
- (21) 2810010/40-23
(22) 07.08.79
(46) 23.09.83. Бюл. № 35
(72) И.М. Заалишвили, Р.Д. Кацаравэ
и Т.М. Картвелишвили
(71) Институт физиологии им. С.М. Бер-
ташвили АН Грузинской ССР
(53) 547.495.1(088.8)
(56) 1. Морген П.У. Поликонденсацион-
ные процессы синтеза полиуретанов и
поликарбонатов. Изд-во "Химия". Л.,
1970.

2. Корвак В.В. Мономеры для поли-
конденсации "Мир", М., 1976, с.234.

- (54) БИС-КАРБОНАТЫ АЛИФАТИЧЕСКИХ
ДИОЛОВ-МОНОМЕРЫ ДЛЯ ПОЛИУРЕТАНОВ И
ПОЛИКАРБОНАТОВ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ.
(57) 1. Бис-карбонаты алифатических
диолов общей формулы



где $R=-CH_2-CH_2-CH_2-$;



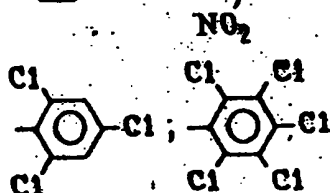
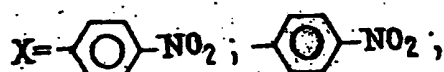
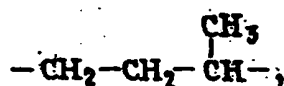
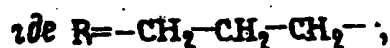
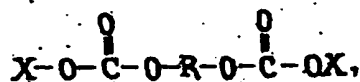
-мономеры для полиуретанов и поли-
карбонатов.

2. Способ получения соединений
по п.1, заключающийся в том, что бис-
хлорформат алифатического диола под-
вергают взаимодействию с соединением,
выбранным из группы: нитрофенол, ди-
нитрофенол, трихлорфенол, пентахлор-
фенол, или алифатический диол с хлор-
форматом соединений из той же груп-
пы, в среде органического раствори-
теля в присутствии третичного амина
в качестве катализатора и акцептора
хлористого водорода при $-15 - +25^{\circ}C$.

BEST AVAILABLE COPY

(19) **SU** (11) **811750** **A**

Изобретение относится к синтезу новых химических соединений - бис-карбонатов общей формулы:



и способ их получения.

Активированные бис-карбонаты алифатических диолов являются высокорационными бифункциональными соединениями и могут быть использованы для получения высокомолекулярных полиуретанов и поликарбонатов.

Указанные соединения, их свойства и способ получения в литературе не описаны.

Известны [1] бифункциональные соединения на основе алифатических диолов - бис-хлорформаты диолов, используемые в качестве мономеров в условиях поликонденсации для синтеза полиуретанов и поликарбонатов.

Использование бис-хлорформатов в качестве мономеров в поликонденсации имеет ряд недостатков [2];

-бис-хлорформаты токсичные вещества, вызывающие коррозию;

-они легко гидролизуются и их хранение затруднено, при гидролизе выделяются 2 моль двуокиси углерода и 2 моль хлористого водорода и необходимо учитывать опасность повышения давления;

-бис-хлорформаты практически не пригодны для синтеза полиуретанов поликонденсацией в растворе, они реагируют со многими органическими растворителями, что затрудняет подбор растворителей для проведения поликонденсации;

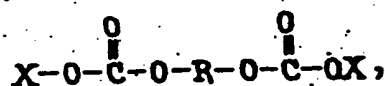
-бис-хлорформаты бурно реагируют также с третичными аминами, используемыми в качестве акцептора хлористого водорода, что приводит к гибели функциональных групп и образованию низкомолекулярных полимеров - при синтезе бис-хлорформатов различных диолов необходимо многократное использование фосгена, что осложняет технологию процесса;

-большинство бис-хлорформатов алифатических диолов - жидкости, что создает неудобства при работе с ними, они имеют высокие температуры кипения и очищаются лишь перегонкой в вакууме;

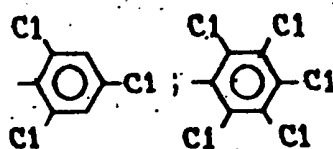
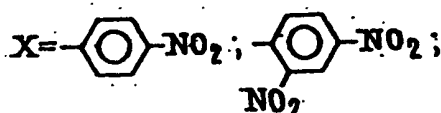
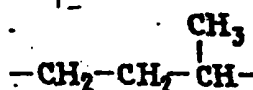
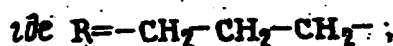
-при синтезе ряд бис-хлорформатов с короткой углеводородной цепью в качестве побочных продуктов образуются циклические карбонаты, что приводит к нарушению эквимолекулярности при проведении реакции поликонденсации.

Целью изобретения является синтез активированных бис-карбонатов алифатических диолов, которые могут быть использованы для получения высокомолекулярных полиуретанов и поликарбонатов.

Поставленная цель достигается новой структурой химических соединений общей формулы:



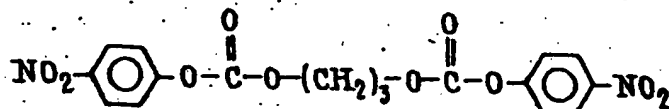
где



Указанные соединения получают взаимодействием бис-хлорформата алифатического диола с соединением, выбранным из групп: нитрофенол, динитрофенол, трихлорфенол, пентахлорфенол, или алифатический диол с хлорформатом;

том соединений из той же группы, в среде органического растворителя в присутствии третичного амина в ка-

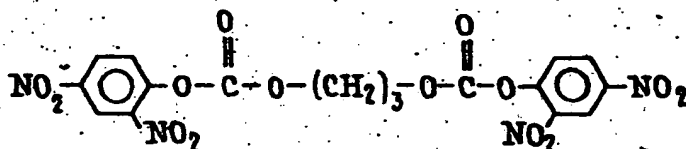
честве катализатора и акцептора хлористого водорода при $-15 - +25^{\circ}\text{C}$.
Пример 1.



К 2,783 г (0,02 моль) п-нитрофенола при комнатной температуре приливают 30 мл сухого хлорбензола и 2,8 мл (0,02 моль) триэтиламина. После полного растворения п-нитрофенола раствор охлаждают до $-15 - -10^{\circ}\text{C}$ и медленно, по каплям приливают раствор 2,01 г (0,01 моль) бисхлорформата 1,3-пропандиола в 5 мл хлорбензола. После добавления всего количества бисхлорформата реакционную смесь перемешивают 15 мин, после чего охлаждение

снижают и перемешивание продолжают при комнатной температуре в течение 1 ч. Продукт вместе с солянокислым триэтиламином выпадает в осадок, который отфильтровывают и для удаления солянокислого триэтиламина промывают этиловым спиртом и сушат. Получают практически чистое белое кристаллическое вещество с т.пл. $131-132^{\circ}\text{C}$. Выход 71%; после перекристаллизации из толуола т.пл. $132-133^{\circ}\text{C}$.

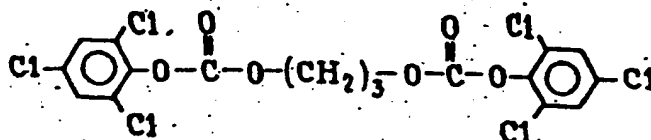
Пример 2.



Синтез осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что вместо п-нитрофенола берут 2,4-динитрофенол. Продукт получается в осадке в смеси с солянокислым триэтиламином, его отфильтровывают, промывают спиртом и

сушат. Получают практически чистое, белое кристаллическое вещество с т.пл. $87-88^{\circ}\text{C}$, выход 65%, после перекристаллизации из смеси толуола с гексаном т.пл. $88-90^{\circ}\text{C}$.

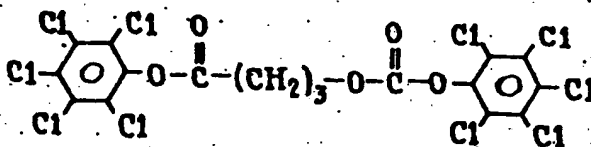
Пример 3.



Синтез осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что вместо п-нитрофенола берут 2,4,6-трихлорфенол. Продукт реакции в растворе, поэтому реакционную смесь отфильтровывают от выпавшего солянокислого триэтиламина, осадок промывают дважды небольшими

(по 5 мл) порциями хлорбензола. Объединенный фильтр упаривают в вакууме. Получают белое кристаллическое вещество с т.пл. $107-110^{\circ}\text{C}$, выход 50%, после перекристаллизации из гексана т.пл. $110-112^{\circ}\text{C}$.

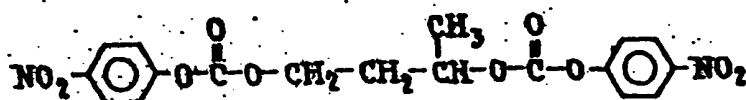
Пример 4.



Синтез осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что вместо п-нитрофенола берут пентахлорфенол. Продукт выпадает из реакционного раствора вместе с солянокислым триэтиламином, осадок отфильтровывают, промывают эти-

ловым спиртом и сушат. Получают белое кристаллическое, практически чистое вещество с т.пл. $174-176^{\circ}\text{C}$, выход 75%. После перекристаллизации из смеси толуола с гексаном т.пл. $176-178^{\circ}\text{C}$.

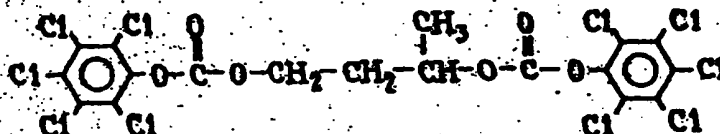
Пример 5.



Синтез осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что вместо бис-хлорформата 1,3-пропандиола используют бис-хлорформат 1,3-бутандиола. Продукт выпадает из реакционного раствора в виде осадка вместе с солянокис-

лым триэтиламином, осадок отфильтровывают, промывают этиловым спиртом и сушат. Получают белое, кристаллическое вещество с т.пл. 144-146°C, выход 64%, после перекристаллизации из толуола т.пл. 147-148°C.

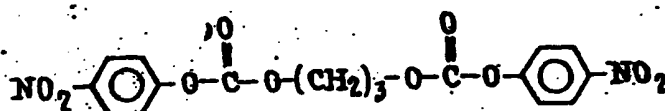
Синтез 6.



Синтез осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 1, с той разницей, что вместо бисхлорформата 1,3-пропандиола используют бис-хлорформат 1,3-бутандиола, а вместо п-нитрофенола - пентахлорфенол. Продукт реакции в растворе, поэтому реакционную смесь отфильтровывают от выпавшего солянокислого триэтиламина,

осадок промывают дважды небольшими порциями по 5 мл хлорбензола, объединенный фильтрат упаривают в вакууме. Получают белое, кристаллическое вещество с т.пл. 137-139°C, выход 72%, после перекристаллизации из н-бутанола т.пл. 140-142°C.

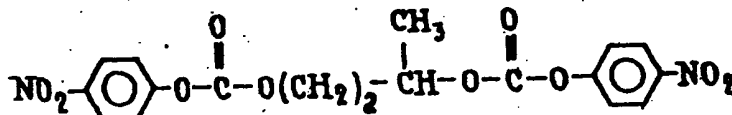
Пример 7.



К раствору 0,76 г (0,01 моль) 1,3-пропандиола и 1,62 мл (0,02 моль) безводного пиридина в 30 мл сухого тетрагидрофурана при охлаждении до -10°C добавляют 4,03 г (0,02 моль) хлорформата п-нитрофенола. После добавления всего количества хлорформата охлаждение снимают и перемеши-

вание продолжают при комнатной температуре в течение 2 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают этиловым спиртом и сушат. Т.пл. полученного вещества 130-132°C, выход 85%, после перекристаллизации из толуола, т.пл. 132-133°C.

Пример 8.



Синтез осуществляют в соответствии с методикой, приведенной в примере 7, с той разницей, что вместо 1,3-пропандиола

используют 1,3-бутандиол, т.пл. продукта 142-144°C, выход 82%. После перекристаллизации из толуола т.пл. 147-148°C.

Основные характеристики активированных бис-карбонатов общей формулы

| Метод синтеза | Выход, % | Т.пл., °C | CO, см ⁻¹ (в вазелиновом масле) | Способ очистки | Найдено, % (вычислено) | | | |
|---------------|----------|-----------|--|--------------------------------------|------------------------|----------------|------------------|------------------|
| | | | | | C | H | N | Cl |
| A | 71 | 132-133 | 1770 | Толуол (перекристаллизацией) | 50,16 (50,24) | 3,23 (3,45) | 6,64 (6,9) | |
| A | 65 | 88-90 | 1755 | Толуол+гексан (перекристаллизацией) | 40,96 (41,13) | 2,21 (2,42) | 11,26 (11,29) | |
| A | 50 | 110-112 | 1765 | Гексан (перекристаллизацией) | 38,92 (39,0) | 1,76 (1,91) | - | 40,14 (40,73) |
| A | 75 | 176-178 | 1765 | Толуол+гексан (перекристаллизацией) | 3,78 (30,86) | 0,76 (0,91) | - | 53,18 (53,7) |
| A | 64 | 147-148 | 1760-1750 | Толуол (перекристаллизацией) (плечо) | 51,24 (51,43) | 3,88 (3,81) | 6,58 (6,67) | |
| A | 72 | 140-142 | 1770-1780 (плечо) | Н-Бутанол (перекристаллизацией) | 31,92 (32,0) | 1,02 (1,18) | - | 52,03 (52,6) |

Редактор П.Горькова

Техред В.Далекорей

Корректор А.Ференц

Заказ 8184/6

Тираж 418

Подписное

ВНИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, М-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4

THIS PAGE BLANK (usPTO)